



## Green Synthesis of Tin Dioxide Nanoparticles and its Application as Photocatalyst for Eriochrome Black T Degradation

M. Golmohammadi<sup>1\*</sup>, M. Rokni<sup>2</sup>, A. R. Mohammadi<sup>2</sup>

1- Assistant Professor of Chemical Engineering, Birjand University of Technology

2- B. Sc. of Chemical Engineering, Birjand University of Technology

Email: golmohammadi@birjandut.ac.ir

### Abstract

*Tin oxide nanoparticles were synthesized successfully using Melia Azedarach seed extract and was characterized by XRD and SEM analyses. SnO<sub>2</sub> NPs were employed to degrade the Eriochrome Black T (EBT) dye in an aqueous solution under UV light. Moreover, the response surface method (RSM) was employed to investigate the effect of three parameters, including reaction time (0.5 to 4h), catalyst loading (0.05 to 0.15g), and initial pH of the dye solution (2 to 10) on the photocatalytic degradation yield as well as to optimize of EBT degradation reaction. The result demonstrated that pure tin oxide NPs were synthesized by applying this green route. Furthermore, the RSM results showed that the pH factor has the greatest effect on dye degradation. According to the optimization results, the highest photocatalytic degradation efficiency of the dye was about 94% at pH = 3.25, time = 3.6 h, and adsorbent dosage = 0.14g.*

Received: 13 January 2021

Accepted: 12 July 2021

Page Number: 22-34

### Keywords:

Green Synthesis,  
Melia Azedarach,  
Tin Oxide Nanoparticles,  
EBT,  
Design Experiment

### Please Cite this Article Using:

Golmohammadi, M., Rokni, M., Mohammadi, A. R., "Green Synthesis of Tin Dioxide Nanoparticles and its Application as Photocatalyst for Eriochrome Black T Degradation", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 20, No. 118, pp. 22-34, In Persian, (2022).



## تولید سبز نانوذرات دی‌اکسید قلع و کاربرد آن به‌عنوان فتوکاتالیزور در تخریب رنگ اریو کروم بلک تی

مرتضی گل محمدی<sup>۱\*</sup>، مهرداد رکنی<sup>۲</sup>، علیرضا محمدی<sup>۲</sup>

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند

۲- کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند

پیام نگار: golmohammadi@birjandut.ac.ir

### چکیده

نانوذرات دی‌اکسید قلع به‌روش سبز با استفاده از افشردۀ میوهٔ زیتون تلخ به‌طور موفقیت‌آمیز تولید و به‌کمک تجزیه‌های XRD و SEM مشخصه‌یابی شد. نانوذرات تولیدشده برای تخریب رنگ اریو کروم بلک‌تی<sup>۱</sup> (EBT) محلول در آب در زیر لامپ UV استفاده شد. هم‌چنین با استفاده از طراحی آزمایش‌ها به‌روش روبهٔ پاسخ، اثر مؤلفه‌های تأثیرگذار نظیر pH (۲ تا ۱۰) اولیۀ محلول رنگی، زمان واکنش (۰/۵ تا ۴ ساعت) و مقدار کاتالیزور (۰/۰۵ تا ۰/۱۵ گرم) بر روی بازده حذف رنگ بررسی و بهینه شد. نتایج نشان داد که نانوذرات دی‌اکسید قلع خالص با اندازهٔ ذرات نانومتری به‌کمک این روش سبز تولید شده است. هم‌چنین، با کمک طراحی آزمایش مشخص شد که عامل pH بیشترین تأثیر را بر بازده تخریب رنگ داشته است. با توجه به نتایج بهینه‌سازی، بیشترین بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ در حدود ۹۴ درصد در pH برابر با ۳/۲۵، زمان ۳/۶ ساعت و ۰/۱۴ گرم از فتوکاتالیزور به دست آمد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۲۱

شماره صفحات: ۲۲ تا ۳۴

### کلیدواژه‌ها:

تولید سبز،

زیتون تلخ،

نانوذرة دی‌اکسید قلع،

اریو کروم بلک‌تی،

طراحی آزمایش‌ها

\* بیرجند، دانشگاه صنعتی بیرجند، گروه مهندسی شیمی

1. Eriochrome Black T

### استناد به مقاله:

گل محمدی، م.، رکنی، م.، محمدی، ع.، "تولید سبز نانوذرات دی‌اکسید قلع و کاربرد آن به‌عنوان فتوکاتالیزور در تخریب رنگ اریو کروم بلک تی"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیستم، شماره ۱۱۸، صص. ۳۴-۲۲، (۱۴۰۰).

## ۱. مقدمه

صنایع گوناگون نظیر لوازم آرایشی، پلاستیک‌سازی، چرم‌سازی، غذایی و نساجی روزانه مقدار زیادی پساب را که اغلب حاوی مواد سمی و آلاینده‌های مضر هستند، وارد محیط‌زیست می‌کنند. یکی از این آلاینده‌ها رنگ‌های مختلفی است که در این صنایع استفاده می‌شود [۱]. تحقیقات نشان داده که ممکن است قریب به ۱۵٪ از کل رنگ‌های مصرف‌شده در این کارخانه‌ها به‌همراه فاضلاب خروجی صنایع وارد محیط زیست شود [۲]. به‌علت حلالیت بالای مواد رنگی در آب، رنگ‌ها به‌عنوان یک آلاینده بالقوه زیست‌محیطی شناخته می‌شوند. وجود این مواد در آب‌ها باعث بروز مشکلاتی چون آلودگی منابع آبی، جلوگیری از تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ نور خورشید می‌شود که این خود باعث تأثیرهای ناگوار بر موجودات زنده درون آب می‌شود [۳]. همچنین، حضور پسماندهای رنگی باعث به‌وجود آمدن عواملی مثل سرطان‌زایی، معلولیت و خسارت‌های جبران‌ناپذیر می‌شود، که از جمله مهم‌ترین خطراتی است که موجودات زنده را تهدید می‌کند [۴]. سه دسته کلی رنگ‌ها عبارت‌اند از مواد رنگی آلی مصنوعی، رنگ‌دانه‌های معدنی و مواد رنگی طبیعی [۵]. رنگ‌های آزو جزء دسته ترکیبات آلی مصنوعی هستند که به‌طور گسترده و به‌دلیل ثبات رنگ عالی و سهولت کاربرد در رنگ‌آمیزی منسوجات از قبیل پلی‌استر، نایلون، استات، سلولز و اکریلیک استفاده می‌شوند [۶]. این نوع از رنگ‌های شیمیایی که با حضور حد اقل یک پیوند (-N-N-) به‌وسیله حلقه‌های آروماتیک شناخته می‌شوند، با حدود ۷۰ درصد سهم بر بازار رنگ‌های جهانی تسلط دارند [۷]؛ لذا با توجه به مصارف زیاد این رنگ در صنایع گوناگون و آلودگی زیاد آن‌ها، تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و حذف آلاینده‌های رنگی از آب یک امر ضروری است.

در حال حاضر، تحقیقات مربوط به حذف مواد رنگی از فاضلاب‌ها بیشتر بر روی سه روش مختلف یعنی روش فیزیکی شامل جذب سطحی، پالایش و شناورسازی، روش شیمیایی نظیر انواع اکسایش، کاهش و الکتروشیمیایی و روش بیولوژیکی مانند تخریب هوازی و بی‌هوازی متمرکز است [۳]؛ به‌طور مثال در پالایش غشایی می‌توان طیف گسترده‌ای از رنگ‌ها را بدون تولید لجن جذب کرد؛ اما قیمت بالای غشاها و تجهیزات غشایی و همچنین کاهش بهره‌وری باگذشت زمان به‌دلیل رسوب غشا، از محدودیت‌های اصلی این روش

به‌شمار می‌آید. استفاده از روش‌های بیولوژیکی نیز در صنایع بسیار رایج است؛ از برتری‌های این روش می‌توان به سازگار بودن با محیط‌زیست و تولید لجن کم اشاره داشت؛ اما ریزاندام‌ها تنها قادر به تخریب نوع خاصی از رنگ‌ها هستند و هم‌چنین برای پیاده‌سازی این روش به زمینی با مساحت زیاد نیاز است [۸]. جذب سطحی روشی ارزان، ساده، در دسترس و با بازدهی خوب است؛ اما به‌کمک این روش تنها می‌توان آلاینده را از محیط آبی جذب کرد. در نتیجه، این روش نیازمند یک مرحله اضافه برای تخریب مولکول‌های رنگ است؛ بنابراین هرکدام از روش‌های ذکرشده دارای برتری‌ها و کاستی‌هایی هستند. در این بین روش تخریب فتوکاتالیستی، یک روش قابل اعتماد برای تخریب کامل مولکول‌های آلاینده در فاضلاب‌های مختلف است. از عوامل مهم فتوکاتالیزور می‌توان به جذب نور و جداسازی بار اشاره داشت که در تخریب رنگ‌های سمی نقش مهمی دارد [۹]. در دهه اخیر، از نیمه‌هادی مختلف از جمله تیتانیوم دی‌اکسید ( $TiO_2$ )، اکسید روی ( $ZnO$ ) [۱۰]، تنگستن تری‌اکساید ( $WO_3$ )، استرانسیوم تیتانات ( $SrTiO_3$ )، اکسید آهن ( $\alpha-Fe_2O_3$ )، سولفید روی ( $ZnS$ ) و دی‌اکسید قلع ( $SnO_2$ ) استفاده شده است. در این بین، دی‌اکسید قلع به‌دلیل پایداری، خواص نوری و الکتریکی قابل تنظیم به‌عنوان یک گزینه عالی برای فرایند فتوکاتالیستی استفاده می‌شود [۱۱]. از آنجایی که کاهش ابعاد ذرات کاتالیزور به مقیاس نانومتری باعث افزایش مساحت سطح ذرات می‌شود و از این راه بازده فرایندهای کاتالیستی بهبود می‌یابد، تولید نانوذرات با خاصیت فتوکاتالیستی طرفدار یافته است. نانوذرات دی‌اکسید قلع به‌عنوان یکی از بهترین فتوکاتالیزورها از نوع  $an$ -type ساختار بلورین چهارتایی و دارای بند گپ در حدود ۳/۶ ولت، عمل می‌کنند [۱۲]، در نتیجه این نانوذره به‌طور بالقوه یک فتوکاتالیزور ایده‌آل است.

روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی زیادی برای تولید نانوذرات فلزی وجود دارد؛ اما هریک کاستی‌هایی دارند؛ برای مثال، در روش‌های شیمیایی سمی بودن مواد استفاده‌شونده در تولید نانوذرات، کاربرد این روش را با چالش مواجه ساخته است. در سال‌های اخیر، تولید سبز نانوذرات با استفاده از افشردگی گیاهان مختلف به‌عنوان یک روش دوست‌دار محیط زیست پژوهشگران را به خود جلب کرده است. از برتری‌های این روش می‌توان به

پژوهش‌های گوناگون به‌ویژه فعالیت‌های آزمایشگاهی مطرح می‌شود. در حال حاضر، طراحی آزمایش‌ها رویکردی محبوب برای طرح‌ریزی و انجام آزمایش‌هاست که در آن تأثیر هر یک از عوامل آزمایش‌شده بر روی پاسخ‌های مورد نظر به‌طور سیستماتیک بررسی و مستندسازی می‌شود [۱۹]. طراحی آزمایش‌ها ابزاری مهم در دنیای علمی و مهندسی برای بهبود فرایند تحقق محصول است. استفاده از طراحی آزمایش‌ها به‌صورت فنی در توسعه فرایند می‌تواند به بهبود بازده فرایند، کاهش تغییرپذیری و مطابقت نزدیک با نیازهای هدف، کاهش زمان توسعه و کاهش هزینه‌های کلی منجر شود [۲۰].

در تحقیق پیش رو نانوذرات دی‌اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) به‌روش سبز با استفاده از افشردۀ میوهٔ زیتون تلخ تولید و مشخصه‌یابی شد. سپس، عمل کرد نانوذرات تولیدی در تخریب رنگ اریو کروم بلکتی (EBT) که به‌دلیل ساختار مولکولی بزرگ و ثبات شیمیایی بالا، باعث به‌وجود آمدن آلاینده‌های زیادی در محیط آبی می‌شود، ارزیابی شد. برای صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌های آزمایشگاهی از روش طراحی آزمایش‌ها استفاده شد تا اثر مؤلفه‌های مختلف مانند pH، دما و مقدار فتوکاتالیزور روی بازده تخریب رنگ بررسی و شرایط بهینه برای دستیابی به بالاترین بازده تخریب تعیین شود.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲-۱ افشردۀ گیری

میوهٔ درخت زیتون تلخ با هدف افشردۀ گیری، پس از شست‌وشو با آب مقطر، برای از بین رفتن رطوبت آن به‌مدت ۵ روز در محیطی خشک قرار گرفت (شکل (۱) - a). پس از این مرحله، دانه‌ها کوبیده و پودر شدند (شکل (۱) - b). به‌منظور افشردۀ گیری، ۵ گرم پودر به‌دست‌آمده و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با یکدیگر مخلوط شدند، سپس بر روی هیتر استیر به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجهٔ سلسیوس تحت رفلکس قرار گرفتند. در ادامه، محلول با استفاده از کاغذ صافی و سانتی‌فیوژ، صاف شد تا محلول یک‌نواختی به‌دست آمد. افشردۀ به‌دست‌آمده برای آزمایش‌های بعدی در یخچال با دمای  $5^\circ\text{C}$  نگهداری شد.

### ۲-۲ تولید نانوذرات

برای تولید نانوذرات، ابتدا محلول نمک فلز قلع ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، از حل شدن ۰/۵۶ گرم نمک و ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ساخته و روی

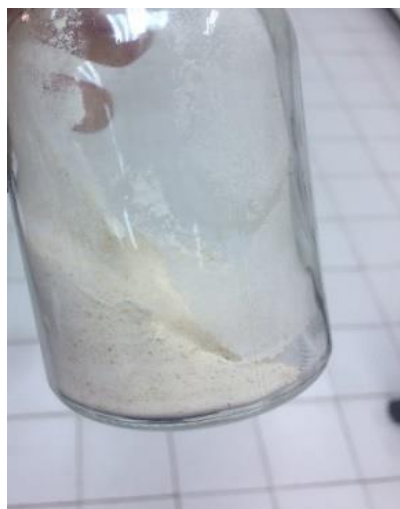
زیست‌سازگاری، ساده‌بودن و کم‌هزینه بودن آن اشاره کرد. افشردۀ بیشتر گیاهان به‌دلیل داشتن ترکیباتی مانند فلاونوئیدها، اسیدهای فنولیک، اسیدهای آمینه و غیره که خاصیت کاهندگی و پایدارکنندگی فراوانی دارند، بستری مناسب برای تولید نانوذرات اکسید فلزی مختلف است. سازوکار کلی به این صورت است که یون‌های فلزی محلول در محیط آبی پیش‌ماده در حضور مواد مؤثر گیاه به‌عنوان عامل کاهنده به یون فلز مربوطه یا اکسید آن فلز تبدیل می‌شوند [۱۳، ۱۴]. گاناش الانگو<sup>۱</sup> و سلواراج موحانا روپان<sup>۲</sup> به بررسی اثربخشی نانوذرات قلع اکسید برای تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلین‌بلو پرداختند. آن‌ها نانوذرات را با روش سبز و با استفاده از افشردۀ متانولی گیاه سیفوماندرتا بتاسیا<sup>۳</sup> تهیه و با روش‌های طیف‌سنجی شناسایی کردند و در تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلین‌بلو به کار بردند [۹]. در پژوهشی دیگر که سوریا پراتاپ گوتام<sup>۴</sup> و همکاران انجام دادند، ابتدا به تولید نانوذرات اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) به‌وسیلهٔ افشردۀ برگ گیاه جاتروفا کورکاس<sup>۵</sup> و پس از آن استفاده از این نانوذره در تخریب آلاینده‌های دباغی پرداختند و توانستند به تخریب ۷۶/۴۸ درصدی آلاینده‌ها دست یابند [۱۵]. رنو سانکار<sup>۶</sup> و همکاران نیز، نانوذرات اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) را با افشردۀ برگ گیاه کاریکا پاپایا<sup>۷</sup> تولید و در حذف رنگ کوماسی بلو R-250 درخشان<sup>۸</sup> استفاده و مشخص کردند که نانوذرات اکسید مس در حذف این رنگ در زیر نور خورشید مؤثر هستند [۱۶]. در این مطالعه از زیتون تلخ<sup>۹</sup> (درخت چنبره یا افتخار هند) که بومی کشور هندوستان و گونه‌ای از درختان دارویی برگ‌ریز از خانوادهٔ چوب ماهون، ملیاسه<sup>۱۰</sup> است، استفاده شده است. [۱۷]. این درخت مدت‌هاست که به‌دلیل خاصیت حشره‌کشی شناخته شده؛ اما هنوز به‌خوبی تجزیه و تحلیل نشده است. میوهٔ این درخت از نوع کروی، زرد رنگ و سمی است. افشردۀ این میوه‌ها به‌دلیل خاصیت آنتی‌بیوتیک، ضد حساسیت، ضد باکتری و بهبود زخم در طب سنتی به کار گرفته شده است [۱۸].

طراحی آزمایش‌ها<sup>۱۱</sup> (DOE) از مباحث مهمی است که در صنایع و

1. Ganesh Elango
2. Selvaraj Mohana Roopan
3. Cyphomandra betacea
4. Surya Pratap Goutam
5. Jatropha Curcas
6. Renu Sankar
7. Carica Papaya
8. Coomassie Brilliant Blu R-250
9. Melia azedarach
10. Meliaceae
11. Design of Experiments



(a)



(b)

شکل ۱. (a) میوه درخت زیتون تلخ، (b) پودر حاصل از میوه زیتون تلخ.

Figure 1. *Melia Azedarach* (a) fruit, (b) fruit powder.

### ۲-۳ طراحی آزمایش برای واکنش فتوکاتالیستی

با مطالعه مقالات مختلف، مؤلفه‌های تأثیرگذار بر واکنش تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌های مختلف شناسایی شد. بر این اساس سه مؤلفه شامل pH اولیهٔ محلول رنگی (۱۰-۲)، زمان واکنش فتوکاتالیستی (۴-۵ ساعت) و مقدار فتوکاتالیزور (۰/۱۵-۰/۰۵ گرم) به عنوان سه عامل در نظر گرفته شدند. با استفاده از روش رویهٔ پاسخ<sup>۱</sup> بر مبنای طراحی مربع مرکزی<sup>۲</sup>، پنج سطح برای این عوامل تعیین شد. در جدول (۱) عوامل ذکر شده به همراه سطوح پیشنهادی آورده شده‌اند.

استیر قرار داده شد. افشرد تولیدشده از مرحلهٔ قبل، آرام آرام در مدت ۳۰ دقیقه به آن اضافه شد. در آخر، محلول نهایی به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه دیگر، در دمای ۸۰ °C به شدت اختلاط شد. پس از پایان زمان اختلاط، نانوذرات تولیدشده به کمک سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ rpm و به مدت ۵ دقیقه از محلول جدا شدند. این نانوذرات پس از دو مرحله شست و شو با آب مقطر، در مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شدند تا پودر نانوذرات دی اکسید قلع به دست آید.

جدول ۱. عامل‌های مورد بررسی به همراه سطوح آن‌ها.

Table 1. Ranges and levels of factors in experimental design.

Factor	+alpha	-alpha	+1 Level	-1 Level
pH	10	2	8.37841	3.62159
Time (h)	4	5.0	3.29056	1.20944
Photocatalyst loading (g)	15.0	05.0	12973.0	0702698.0

ساختار بلور و ترکیب نانوذرات دی‌اکسید قلع به‌دست‌آمده استفاده شد. دستگاه مورد استفاده مدل Philips X<sup>3</sup>pertdiffractometry (PW1800) همراه با تابش Cu-Ka بود. خصوصیات ریخت شناختی و ترکیب نانوذرات SnO<sub>2</sub> تولیدشده میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (ZEISS, EVO18) بررسی شد. غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول پس از واکنش نیز با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج UV-Visible ساخت شرکت هج<sup>۲</sup> آمریکا تعیین شد. هم‌چنین برای تعیین بار سطحی نانو ذرات در pHهای مختلف از تجزیه پتانسیل زتا استفاده شد. این تجزیه به‌کمک دستگاه Zeta compact (CAD instruments) انجام شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ تولید و مشخصه‌یابی نانوذرات

در این مطالعه، نانوذرات دی‌اکسید قلع (SnO<sub>2</sub>) با روش بیان‌شده در بخش (۲-۲)، تولید شدند. در طی فرایند تولید نانوذرات، محلول از شیری به زرد تغییر رنگ داد که نشانگر تولید نانوذرات دی‌اکسید قلع است (شکل (۲) - a). در پایان، پس از پودرشدن نانوذراتی به رنگ زرد به دست آمد (شکل (۲) - b).

پس از تولید نانوذرات دی‌اکسید قلع، به‌منظور حصول اطمینان از تشکیل بلورها این نانوذرات به‌کمک تجزیه XRD ارزیابی شدند. با توجه به طیف XRD نانوذرات تولیدشده که در شکل ((۳) - a) نشان داده شده، مشخص است که طیف به‌دست‌آمده با طیف استاندارد مربوط به دی‌اکسید قلع (۱۱۴۷-۰۷۲-۰۱) تطابق بسیار بالایی دارد. به‌کمک نرم‌افزار اکسپرت‌های اسکور<sup>۳</sup> مشخص شد که پیک‌های به‌وجودآمده در زوایای حدود ۲۷، ۳۴، ۳۸، ۵۲، ۵۵ و ۶۲ درجه به‌ترتیب مربوط به صفحات دی‌اکسید قلع با شماره (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، و (۱۱۲) هستند.

هم‌چنین برای بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات تولیدی، تصویر SEM آن‌ها گرفته شد که در شکل ((۳) - b) پیداست. چنان‌که مشخص است، کلوخه‌شدن زیادی در نانوذرات مشاهده نمی‌شود و این نانوذرات دارای اندازه و توزیع نسبتاً مناسبی هستند.

طراحی آزمایش به‌کمک نرم‌افزار دیزاین اکسپرت<sup>۱</sup> انجام شد؛ مجموعه آزمایش‌ها شامل ۱۴ آزمایش بود که از این تعداد، ۶ آزمایش مربوط به نقاط محوری، ۸ آزمایش برای نقاط فاکتوریل و ۶ آزمایش مربوط به نقاط تکرار مرکزی بود (جدول (۱) در ضمیمه مقاله). در تمامی آزمایش‌ها محلول رنگ اریو کروم بلکتی (EBT) با غلظت ۱۰۰ ppm استفاده شد که با حل کردن ۰/۰۵ گرم از پودر رنگ EBT در آب مقطر و رساندن به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد. پس از طراحی، آزمایش‌ها به‌شکل تصادفی انجام شدند. به این صورت که مقدار مشخصی از نانوذرات به‌همراه ۱۵ میلی‌لیتر محلول رنگ EBT درون یک ارلن ریخته و مخلوط روی یک استیرر در دمای محیط در محفظه‌ای زیر یک لامپ UV\_A (15 w, Philips) قرار داده شد. پس از انجام واکنش، نانوذرات کاتالیستی با استفاده از سانتریفیوژ (۶۰۰ rpm، ۵ min) از محلول به‌دست‌آمده جدا شد، سپس، محلول برای تعیین غلظت رنگ باقی‌مانده و تعیین بازده تخریب در مکانی خنک نگهداری شد. در این پژوهش بازده تخریب رنگ که با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه است، به‌عنوان پاسخ در طراحی آزمایش استفاده شد:

$$Y(\%) = \frac{(X_0 - X_f)}{X_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه Y بیانگر بازده تخریب فتوکاتالیستی و X<sub>0</sub> و X<sub>f</sub> به‌ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ اریو کروم بلکتی را نشان می‌دهند. هم‌چنین بهینه‌سازی نیز به‌کمک نرم‌افزار دیزاین اکسپرت انجام شد، بدین صورت که با توجه به پاسخ‌های به‌دست‌آمده بعد از انجام آزمایش، نرم‌افزار عوامل مختلف را در بازه تعیین‌شده آن، به‌گونه‌ای تغییر داد تا بیشترین میزان برای بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ به دست آید. شایان ذکر است که قبل از انجام آزمایش‌ها برای بررسی اثر فتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید قلع، یک آزمایش مجزا به‌عنوان نمونه شاهد انجام گرفت. در این آزمایش تمام شرایط مشابه آزمایش در نقطه مرکزی بود با این تفاوت که آزمایش تحت تابش انجام نشد.

#### ۲-۴ مشخصه‌یابی

در این پژوهش از تجزیه پراش پرتو ایکس (XRD) برای مطالعه

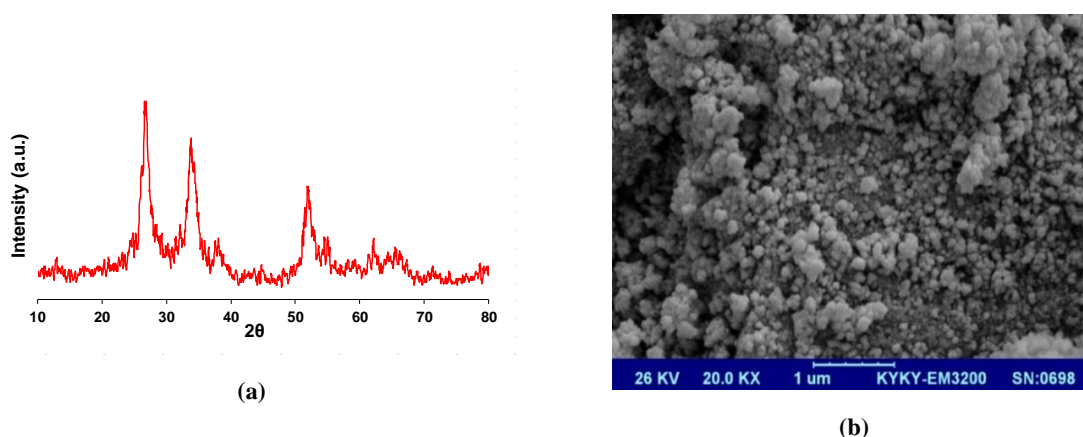
2. Hach  
 3. X<sup>3</sup>Pert HighScore

1. Design Expert



شکل ۲. (a) تغییر رنگ محلول در حین تولید نانوذرات، (b) نانوذرات تولیدشده.

Figure 2. Solution colour change during nanoparticle synthesis, (b) synthesized nanoparticles.



شکل ۳. (a) طیف XRD و (b) تصویر SEM نانوذرات تولیدشده به روش سبز.

Figure 3. (a) XRD pattern and (b) SEM image of green-synthesized nanoparticles.

$$Y + 79.30 - 14.94 * A + 3.64 * B + 4.77 * C - 0.49 * A * B - 0.56 * A * C + 1.01 * B * C - 7.09 * A^2 - 2.20 * B^2 - 2.25 * C^2$$

(۲)

در این رابطه Y پاسخ و A, B, C عامل‌های مختلف است که به صورت گذشته در رابطه استفاده می‌شود.

به منظور اعتبارسنجی مدل از تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شد؛ نتایج مربوطه در جدول (۲) گزارش شده است. با توجه به مقادیر آماره P و مقایسه آن با سطح معناداری که برابر با ۰/۰۵ در نظر گرفته شده است می‌توان عوامل معنادار را تعیین کرد؛ بدین صورت که هر کدام از آن‌ها که آماره P آن‌ها کمتر از ۰/۰۵ باشد معنادار خواهند بود. بر این اساس، در درجه اول می‌توان گفت که مدل بسیار معنادار است که نشان‌دهنده دقت مدل در تخمین بازده

### ۲-۳ تحلیل نتایج به دست آمده از RSM

پیش از بیان نتایج مربوط به طراحی آزمایش، ذکر این نکته ضروری است که با توجه به نتیجه آزمایش شاهد مشخص شد که میزان حذف رنگ در غیاب تابش UV کمتر از ۱۰ درصد بوده است که می‌توان آن را به جذب سطحی رنگ بر روی سطح نانوذرات نسبت داد؛ لذا می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار غالب تخریب فتوکاتالیستی است نه جذب سطحی. آزمایش‌ها بر اساس جدول (۱) در فایل ضمیمه انجام و مقادیر بازده تخریب به کمک رابطه (۱) حساب شدند. جدول (۲) در فایل ضمیمه، ماتریس کامل طراحی آزمایشی را نشان می‌دهد. هم چنین، مقادیر پاسخ پیش‌بینی شده بر اساس یک چندجمله‌ای درجه دوم تعیین (معادله ۲) و بر روی مقادیر واقعی برازش شد:

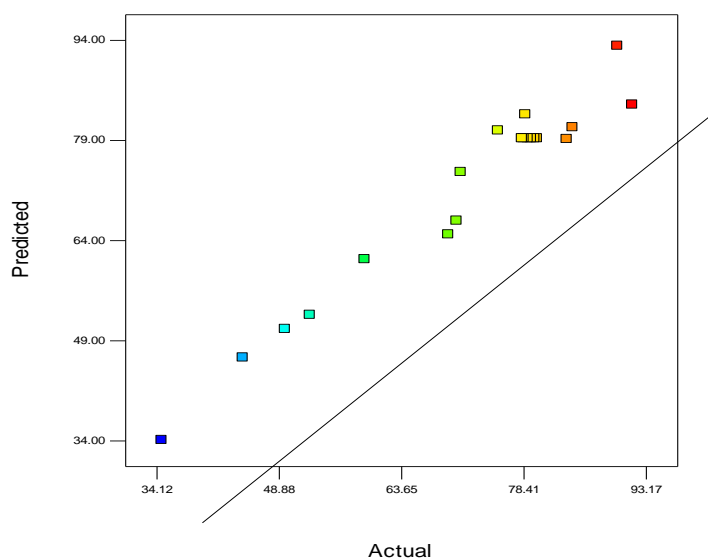
به‌منظور مقایسه بهتر بازده تخریب، داده‌های واقعی به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده مدل، در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که پیداست داده‌ها به‌خوبی حول خط  $y = x$  تجمع دارند. این به‌نوبه خود دقت قابل‌توجه مدل را در پیش‌بینی مقادیر بازده تخریب نشان می‌دهد.

تخریب است. هم‌چنین می‌توان دریافت که واکنش‌ها حساسیت بسیار بالایی را نسبت به pH نشان داده‌اند و به‌عبارتی عامل pH، یک عامل بسیار معنادار در آزمایش‌هاست. هم‌چنین عامل‌های دیگر نظیر مقدار فتوکاتالیزور و زمان واکنش نیز معنادارند و به‌ترتیب در درجه اهمیت بعدی قرار گرفتند.

جدول ۲. نتایج ANOVA برای مدل پیش‌بینی‌کننده بازده تخریب.

Table 2. ANOVA results of model predicting the degradation efficiency.

Source	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Square	F-value	P-value
Model	4338.49	9	482.05	24.92	< 0.0001
A- pH	3048.03	1	3048.03	157.57	< 0.0001
B- Time (h)	180.63	1	180.63	9.34	0.0121
C- Adsorbent (g)	310.58	1	310.58	16.06	0.0025
AB	1.9	1	1.9	0.0983	0.7603
AC	2.53	1	2.53	0.1309	0.7251
BC	8.2	1	8.2	0.424	0.5296
A <sup>2</sup>	725.03	1	725.03	37.48	0.0001
B <sup>2</sup>	69.51	1	69.51	3.59	0.0872
C <sup>2</sup>	72.91	1	72.91	3.77	0.0809
Residual	193.44	10	19.34		
Lack of Fit	190.9	5	38.18	74.91	
Pure Error	2.55	5	0.5097		
Cor Total	4531.94	19			



شکل ۴. بازده تخریب پیش‌بینی‌شده مدل برحسب مقادیر به‌دست‌آمده.

Figure 3. Experimental values of degradation efficiency against predicted ones derived from the RSM model.

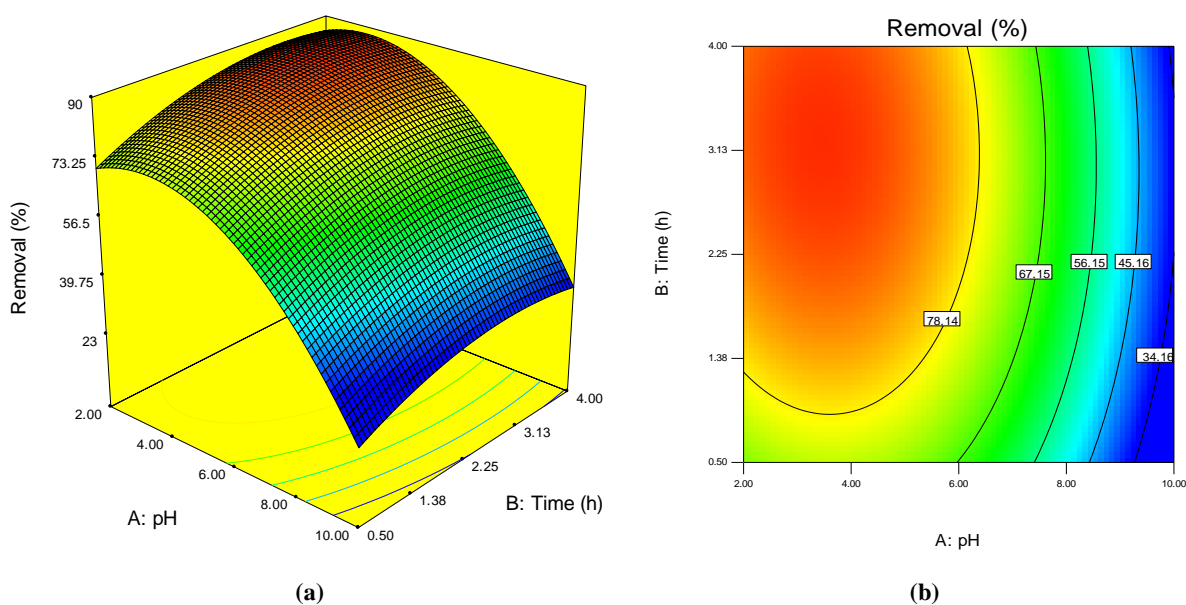


## ۳-۳ تأثیر مؤلفه‌های مختلف بر تخریب EBT

استفاده از کانتورهای دوبعدی و نمودارهای رویه سه بعدی ابزاری مناسب برای درک بهتر تأثیر عوامل مختلف و هم چنین بررسی تأثیر متقابل بین آن هاست؛ بنابراین در شکل‌های (۶) تا (۸) اثر عوامل مختلف آورده شده است. در شکل (۵) اثر pH محلول اولیه و زمان واکنش به‌ازای مقدار فتوکاتالیزور برابر ۰/۱۰ گرم بررسی شده است. چنان که پیداست با کاهش pH بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ EBT به‌شدت افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده اثر بسیار زیاد این مؤلفه است. هم چنین دیده می‌شود که با طولانی‌تر شدن واکنش، بازده تخریب باز هم افزایش می‌یابد ولی این افزایش آن چنان چشمگیر نیست. این بدان معناست که عامل زمان واکنش به اندازه pH تأثیرگذار نیست؛ این نتایج در تطابق کامل با نتایج به‌دست‌آمده از ANOVA است (جدول (۲)).

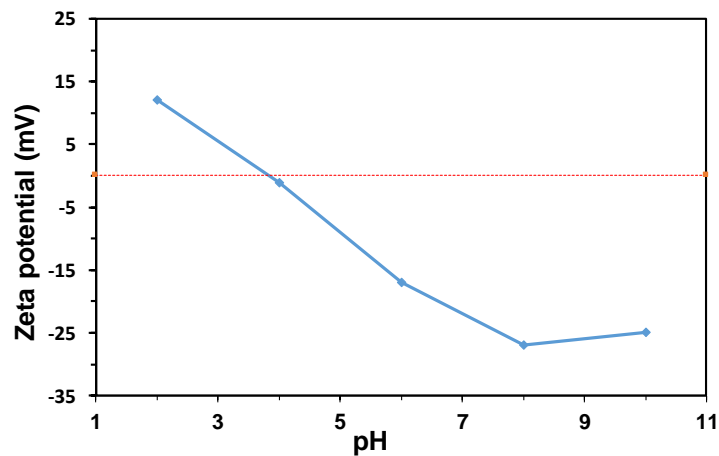
مقدار بازی یا اسیدی بودن محلول یکی از مؤلفه‌های بسیار مهم در تخریب فتوکاتالیستی است که اثر زیادی در مرحله جذب سطحی مولکول‌های رنگ بر روی ذرات کاتالیزور دارد. تحقیقات گذشته در مورد چگونگی تأثیر pH بر روی بازده تخریب رنگ EBT نتیجه واحدی در بر نداشته است؛ بدین معنی که برخی محققان اثر آن را

مثبت و برخی دیگر منفی گزارش کرده‌اند [۲۳، ۲۴]. اثر pH بر روی بازده تخریب رنگ را می‌توان به تغییر بار سطحی نانوذرات با تغییر pH و در نتیجه تغییر برهمکنش الکتروستاتیکی بین نانوذرات و مولکول‌های رنگ نسبت داد. برای بررسی دقیق این موضوع تجزیه پتانسیل زتا برای نانوذرات دی‌اکسید قلع در pHهای مختلف انجام شد. نتایج در شکل (۶) ارائه شده است. چنان که پیداست سطح نانوذرات در pHهای کمتر از ۴ دارای بار مثبت است که می‌توان آن را به پروتونه شدن گروه‌های عاملی موجود در افشردگی گیاه نظیر کربوکسیلی، فنولی و هیدروکسیلی - که در حین فرایند تولید نانوذرات بر روی آن‌ها جذب شده‌اند- و در نتیجه القای بار مثبت به سطح نانوذرات، نسبت داد. از طرفی، رنگ EBT به دلیل داشتن گروه سولفونیت ( $-SO_3^-$ ) در ساختار شیمیایی خود پس از انحلال در آب دارای بار منفی است؛ لذا، در pHهای کمتر از ۴، که نانوذرات دارای بار سطحی مثبت هستند یک جاذبه قوی بین مولکول‌های رنگ و سطح نانوذرات به وجود می‌آید که موجب جذب سطحی آن‌ها بر روی سطح کاتالیست و در نهایت افزایش شانس واکنش می‌شود؛ بنابراین با کاهش pH بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ به‌شدت افزایش می‌یابد.



شکل ۵. نمودار (a) رویه، (b) کانتور، بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ برحسب pH و زمان واکنش به‌ازای مقدار فتوکاتالیزور برابر ۰/۱۰ گرم.

Figure 5. (a) Response surface plots and (b) contours for degradation efficiency of dye in terms of pH and time (photocatalyst loading of 0.10 g).

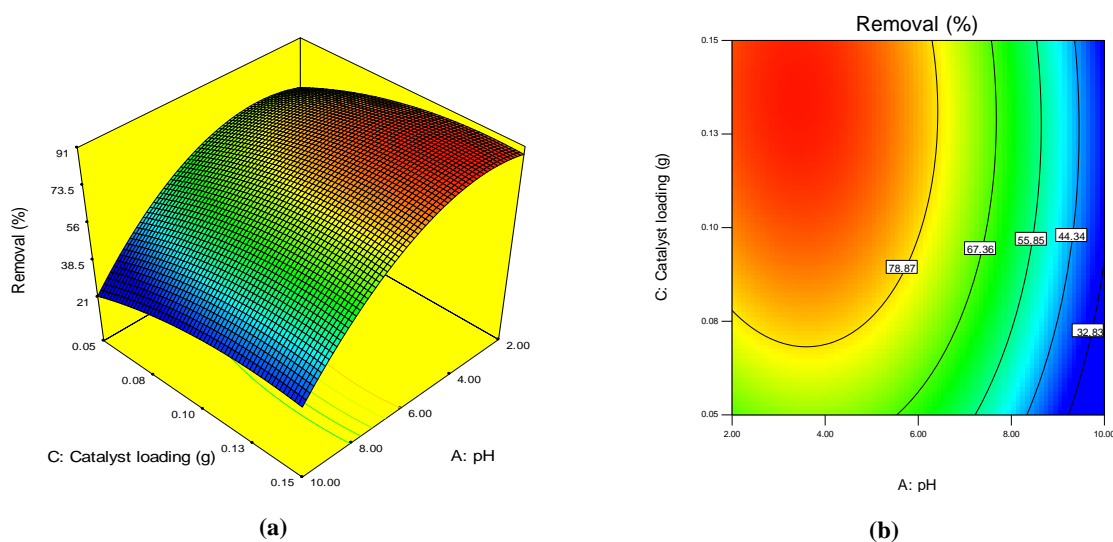


شکل ۶. پتانسیل زتا برای نانوذرات دی‌اکسید قلع به‌صورت تابعی از pH.

Figure 6. Zeta potential of tin dioxide nanoparticles as a function of pH.

است که عامل pH که بر اساس نتایج ANOVA مقدار P بسیار کمتری نسبت به عامل مقدار فتوکاتالیزور داشت، تأثیر بسیار بیشتری بر روی پاسخ داشته است. افزایش بازده تخریب فتوکاتالیستی با افزایش مقدار فتوکاتالیزور را می‌توان به افزایش محل‌های فعال جذب و واکنش در سطح نانوذرات و در نتیجه افزایش احتمال جذب و واکنش مولکول‌های رنگ روی سطح نانوذرات دی‌اکسید قلع نسبت داد.

چگونگی اثر pH محلول اولیه و مقدار فتوکاتالیزور بر روی بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ EBT در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، اثر بسیار زیاد pH محلول واکنش، کاملاً پیداست؛ به طوری که با کاهش pH به‌ازای مقادیر فتوکاتالیزور مختلف بازده تخریب فتوکاتالیستی به‌شدت افزایش می‌یابد. هم‌چنین دیده می‌شود که با افزایش مقدار فتوکاتالیزور به‌خصوص در pH‌های پایین بازده تخریب افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه این



شکل ۷. نمودار (a) رویه، (b) کانتور، بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ برحسب pH و مقدار فتوکاتالیزور به ازای زمان واکنش برابر ۲/۲۵ ساعت.

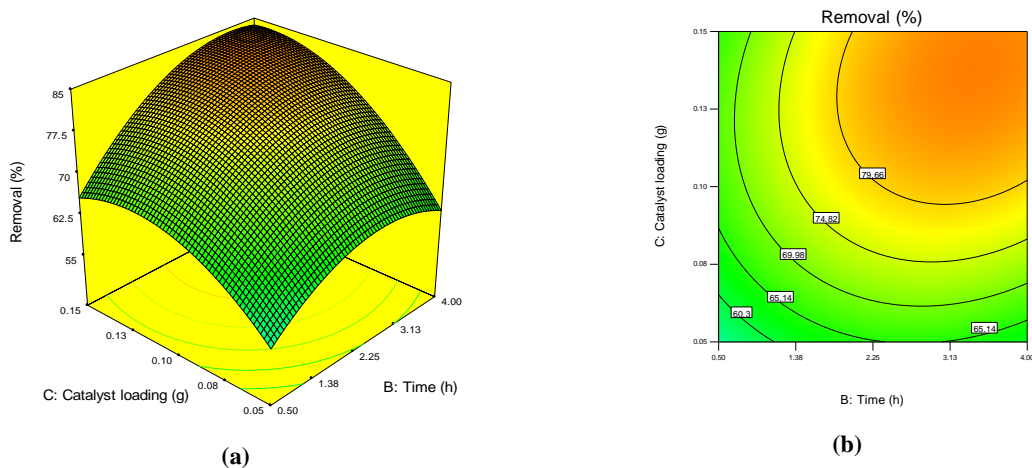
Figure 7. (a) Response surface plots and (b) contours for degradation efficiency of dye in terms of pH and photocatalyst loading (reaction time of 2.25 h).

#### ۴. نتیجه گیری

امروزه به دلیل محدودیت منابع آبی، استفاده مجدد از آبها و فاضلابهای صنعتی به عنوان یک منبع آب ثانویه، ضرورتی انکارناپذیر است. با توجه به این مهم، در این تحقیق یکی از روشهای مؤثر در حذف آلایندههای آبی؛ یعنی تخریب فتوکاتالیستی بررسی شد. یک روش سبز برای تولید نانوذرات دی اکسید قلع در حضور افسره به دست آمده از میوه زیتون تلخ پیشنهاد شد و خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تولیدشده در تخریب یک رنگ آلی به نام اریو کروم بلکتی محلول در آب و در حضور تابش پرتو UV آزمایش شد. تجزیههای مختلف نظیر XRD و SEM نشان داد که افسره مورد استفاده بستر مناسبی برای تولید نانوذرات دی اکسید قلع بوده است، چرا که نانوذراتی با خلوص بالا و اندازه کوچک تولید شد. هم چنین استفاده نانوذرات تولیدشده در تخریب فتوکاتالیستی رنگ EBT نیز نتایج قابل توجهی در پی داشت؛

در شکل (۸) نیز چگونگی تغییرات بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ EBT با مقدار فتوکاتالیزور و زمان واکنش نشان داده شده است. چنان که دیده می شود این دو عامل تأثیر مثبتی بر روی بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ EBT دارند، هر چند تأثیر عامل مقدار فتوکاتالیزور (برحسب گرم) کمی بیشتر از عوامل دیگر است. بر این اساس بیشترین بازده تخریب فتوکاتالیستی در بالاترین سطوح هر یک از این دو عامل قابل دستیابی است. در اینجا نیز تطابق قابل قبولی بین روند تغییرات در نمودارها و نتایج ANOVA گزارش داده شده در جدول (۲) دیده می شود.

در آخر، با استفاده از بهینه سازی شرایط مطلوب برای بیشترین بازده تخریب فتوکاتالیستی تعیین شد. در جدول (۳) خلاصه ای از نتایج بهینه سازی شده، شامل بازه عوامل مختلف و پاسخ، درجه اهمیت هر کدام از آنها، معیار بهینه سازی و در آخر شرایط بهینه برای آنها آورده شده است.



شکل ۸. نمودار (a) رویه، (b) کانتور، بازده تخریب فتوکاتالیستی رنگ برحسب زمان و مقدار فتوکاتالیزور به ازای pH برابر با ۶.

Figure 8. (a) Response surface plots and (b) contours for degradation efficiency of dye in terms of time and photocatalyst loading (pH =6).

جدول ۳. خلاصه بهینه سازی انجام شده برای یافتن شرایط بهینه.

Table 3. Summary of optimization of influencing factors.

Variable	Goal	Lower limit	Upper limit	Optimum value
pH	in the range	2	10	3.25
Time (h)	in the range	0.5	4	3.6
Photocatalyst loading (g)	in the range	0.05	0.15	0.14
Degradation efficiency	maximize	30	100	93.89

- [7] Shah, M. P., "Azo dye removal technologies", *Journal of Advances in research and applications*, 5 (1), p. 1090, (2018).
- [8] Darban, A. K., Shahedi, A., Taghipour, F., Jamshidi-Zanjani, A., "A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes", *Journal of Current Opinion in Electrochemistry*, 22, pp. 154-169, (2020).
- [9] Elango, G., Roopan, S. M., "Efficacy of SnO<sub>2</sub> nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 155, pp. 34-38, (2016).
- [10] Ong, C. B., Ng, L. Y., Mohammad, A. W., "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications", *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, pp. 536-551, (2018).
- [11] Ebrahimian, J., Mohsennia, M., Khayatkashani, M., "Photocatalytic-degradation of organic dye and removal of heavy metal ions using synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles by Vitex agnus-castus fruit via a green route", *Journal of Materials Letters*, 263, p. 127255, (2020).
- [12] Hamdi, A., Sillanpaa, M., Dutta, J., "Photocatalytic degradation of phenol by iodine doped tin oxide nanoparticles under UV and sunlight irradiation", *Journal of Alloy and Compounds*, 618, pp. 366-371, (2015).
- [13] Honarmand, M., Golmohammadi, M., Hafezi-bakhtiari, J., "Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> NPs for photodegradation of eriochrome black-T using response surface methodology", *Environmental Science and Pollution Research*, 28(6), pp. 7123-7133, (2021).
- [14] Naghdi, S., Sajjadi, M., Nasrollahzadeh, M., Rhee, K. Y., Sajadi, S. M., Jaleh, B., "Cuscuta reflexa leaf extract mediated green synthesis of the Cu nanoparticles on graphene oxide/manganese dioxide nanocomposite and its catalytic activity toward reduction of nitroarenes and organic dyes", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86: pp. 158-173, (2018).
- [15] Goutam, S. P., Saxena, G., Singh, V., Yadav, A. K., Bharagava, R. N., Thapa, K. B., "Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using leaf extract of *Jatropha curcas* L. for photocatalytic degradation of tannery wastewater", *Journal of Chemical Engineering Journal*, 336, pp. 386-396, (2018).
- [16] Sankar, R., Manikandan, P., Malarvizhi, V., Fathima, T., Shivashangari, K. S., Ravikumar, V., "Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation", *Journal of Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, pp. 746-750, (2014).

چنان که بازده تخریب رنگ بالایی در حضور این نانوذرات به دست آمد. هم چنین برای بررسی مؤلفه‌های مؤثر بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی و هم‌چنین یافتن شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر بازده تخریب، یک طراحی آزمایش به‌روش رویه پاسخ اجرا شد. طراحی آزمایش نشان داد که pH محلول اولیه بیشترین تأثیر را بر روی پاسخ دارد، که می‌توان آن را به نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین سطح نانوذرات و مولکول‌های رنگ نسبت داد. عوامل دیگر نظیر مقدار فتوکاتالیزور مورد استفاده و زمان واکنش در درجه‌های بعدی اهمیت قرار داشتند. نتایج بهینه‌سازی نیز نشان داد که یک بازده تخریب فتوکاتالیستی در حدود ۹۴ درصد قابل دستیابی است، اگر pH برابر با ۳/۲۵، زمان ۳/۶ ساعت و میزان کاتالیزور برابر ۰/۱۴ گرم در نظر گرفته شود.

## مراجع

- [1] Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. Y., "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review", *Journal of environmental chemical engineering*, 6 (4), pp. 4676-4697, (2018).
- [2] Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., Polonio, J. C., "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms", *Journal of Biotechnology Research and Innovation*, 3 (2), pp. 275-290, (2019).
- [3] Chu, W. L., Phang, S. M., "Biosorption of heavy metals and dyes from industrial effluents by microalgae", In *Microalgae biotechnology for development of biofuel and wastewater treatment*, pp. 599-634, Springer, Singapore (2019).
- [4] Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Bharagava, R. N., "Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), p. 105012, (2021).
- [5] Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A., "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes", *Journal of Inorganic Chemistry Communications*, 115, p. 107891, (2020).
- [6] Wang, L., "Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Journal of Environmental Management*, 102, p.79-87, (2012).

- [17] Mwamatope, B., Tembo, D., Chikowe, I., Kampira, E., Nyirenda, C., "Total phenolic contents and antioxidant activity of *Senna singueana*, *Melia azedarach*, *Moringa oleifera* and *Lannea discolor* herbal plants", *Journal of Scientific African*, 9, e00481, (2020).
- [18] Roop, J. K., Dhaliwal, P. K., Guraya, S. S., "Extracts of *Azadirachta indica* and *Melia azedarach* seeds inhibit folliculogenesis in albino rats", *Brazilian journal of medical and biological research*, 38 (6), pp. 943-947, (2005).
- [19] Jacyna, J., Kordalewska, M., Markuszewski, M. J., "Design of Experiments in metabolomics-related studies: An overview", *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 164, pp. 598-606, (2019).
- [20] Montgomery, D. C., *Design and analysis of experiments*. John Wiley and sons, ed. 9, Chapter. 1, p. 11, New York, (2017).
- [21] Kansal, S. K., Sood, S., Umar, A., Mehta, S. K., "Photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye using well-crystalline anatase  $TiO_2$  nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, 581, pp. 392-397, (2013).
- [22] Vaiano, V., Matarangolo, M., Sacco, O., Sannino, D., "Photocatalytic removal of eriochrome black T dye over ZnO nanoparticles doped with Pr, Ce or Eu", *Journal of Chemical Engineering Transactions*, 57, pp. 625-630, (2017).
- [23] Dave, P. N., Kaur, S., Khosla, E., "Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology", *Indian Journal of Chemical Technology*, 18, pp. 53-60, (2011).
- [24] Ibrahim, M. B., Abdullahi, S. H., "Green synthesis of zinc nanoparticles using *Ipomoea asarifolia* leaves extract and its adsorption properties for the removal of dyes", *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*. 10 (1), pp. 7-14, (2017).